

⑫ 公開特許公報(A)

平2-126939

⑤ Int.Cl.³B 01 J 23/56
B 01 D 53/36
B 01 J 23/10

識別記号

3 0 1 A
1 0 2 C
A

庁内整理番号

8017-4G
8516-4D
8017-4G※

⑬ 公開 平成2年(1990)5月15日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性触媒およびその担体

⑯ 特 願 昭63-280933

⑰ 出 願 昭63(1988)11月7日

⑱ 発 明 者 渡 辺 紀 子 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 川 越 博 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 加 藤 明 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 バブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 川北 武長
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性触媒およびその担体

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム(Al)と、ランタン(La)、プラセオジム(Pm)およびネオジム(Nd)のうち少なくとも1つの希土類元素と、マグネシウム(Mg)とからなる複合酸化物を含む担体に、触媒活性成分を担持したことを特徴とする耐熱性触媒。

(2) 請求項(1)記載の担体が、少なくともマグネトブラムバイト構造をとる $MgAl_{1-x}LnO_x$ (ただし、LnはLa、PrおよびNdの少なくとも1つを示す)を含むことを特徴とする耐熱性触媒。

(3) 請求項(1)記載の担体組成が、 $Mg_xAl_yLn_zO_m$ (ただし、 $x=0.1\sim 1.0$ 、 $y=5\sim 40$ 、 $z=0.1\sim 4$ 、mは任意、LnはLa、PrおよびNdの少なくとも1つを示す)を含むことを特徴とする耐熱性触媒。

(4) 請求項(1)記載の触媒活性成分が、周期律表第Ⅷ族元素、マンガン、クロム、銅、希土類元素、亜鉛、スズ、ストロンチウム、カルシウム、バリウム、の少なくとも1つであることを特徴とする耐熱性触媒。

(5) アルミニウムと、ランタン、プラセオジムおよびネオジムのうち少なくとも1つの希土類元素と、マグネシウムとからなる複合酸化物を含み、該複合酸化物が層状アルミネート構造を有することを特徴とする耐熱性触媒担体。

(6) 請求項(5)記載の耐熱性触媒担体が、マグネトブラムバイト構造である $MgAl_{1-x}LnO_x$ (ただし、LnはLa、PrおよびNdの少なくとも1つを示す)を含むことを特徴とする耐熱性触媒担体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性触媒およびその担体に係り、さらに詳しくは1500℃以下の温度域において、安定して使用できる耐熱性触媒およびその担体に

関する。

〔従来の技術〕

従来、触媒を用いて高温下で反応を行なわせる接触燃焼技術としては、自動車排ガス処理、高温水蒸気改質、高温脱硝がよく知られており、最近ではボイラやガスタービン燃焼器への応用も検討されている。これらに接触燃焼技術を応用した場合の反応温度は600℃以上であり、条件によっては1200～1500℃に達することがある。したがって、このような高温域においても触媒活性の低下が少なく、かつ熱的安定性の高い触媒が要求されている。

高温用触媒として使用されている触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナまたはジルコニア、チタン酸アルミニウム、窒化珪素などのセラミックスの表面に活性アルミナをコーティングして担体とし、該担体に貴金属、卑金属成分を担持させたものである。

しかし、上記触媒は、通常反応温度が800℃以上になると担体の結晶成長、相転移に伴う比表

面積の低下、活性成分の凝集に伴う比表面積の減少等によって触媒の活性が著しく低下する欠点があった。

上記従来触媒の欠点を改善するものとして、本願発明者らの発明になる特願昭62-50067号公報がある。これは例えば $La-\beta-Al_2O_3$ の担体上に活性成分である白金族元素の粒子を担持させ、この活性成分の粒子上に MgO などを分散させたものである。

しかしながら、担体の耐熱性は必ずしも充分ではなかった。

一方、高温燃焼用触媒として $BaMA_{2-1}O_{10}$ が公表されている（触媒、30（昭和63年3月））。これは触媒そのものがブラムバイト構造を有するものであり、Mは活性成分として Mn 、 Fe 、 Cr などからなり、白金族元素は使用していない。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記した従来技術になる触媒またはその担体は、1000℃の高温域の使用に

際しては耐熱性や活性が必ずしも充分でなかった。本発明の目的は、高温域における耐熱性に優れ、高活性を有する触媒および担体を提供するにある。（課題を解決するための手段）

本発明は、アルミニウム（ Al ）と、ランタン（ La ）、プラセオジウム（ Pn ）およびネオジウム（ Nd ）のうち少なくとも1つの希土類元素と、マグネシウムとからなる複合酸化物を含む担体に、触媒活性成分を担持してなる耐熱性触媒、ならびにアルミニウムと、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムのうち少なくとも1つの希土類元素と、マグネシウムとからなる複合酸化物を含む担体複合酸化物が、層状アルミネート構造である耐熱性触媒担体に関するものである。

本発明に用いられるアルミニウムと、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムのうち少なくとも1つの希土類元素（以下、希土類元素と記す）と、マグネシウムとからなる複合酸化物は、マグネトブラムバイト構造の $MgAl_{11}LnO_{19}$ （ただし、 Ln は La 、 Pr および Nd の少なくとも1つを

示す）であることが望ましい。

本発明に用いられる担体は、上記組成の複合酸化物の他、他の酸化物成分を含んでいてもかまわない。すなわち、マグネトブラムバイト構造と類似した構造をとる層状アルミネートの希土類元素- β -アルミナ、希土類元素のアルミネート（ $LnAlO_3$ ）、マグネシウムアルミネート、その他単一元素からなる酸化物などを含んでもよい。

マグネトブラムバイト構造の $MgAl_{11}LnO_{19}$ を含む複合酸化物は、それらの水酸化物もしくは酸化物、または熱処理することにより酸化物を与える化合物を原料として、それらの混合物を少なくとも800℃以上の温度で焼成することによって生成する。

アルミニウムと、希土類元素と、マグネシウムとからなる複合酸化物を含む担体に触媒成分を担持した触媒は、1000℃以上の高温で使用しても安定した触媒性能を維持することができる。マグネトブラムバイト構造の $MgAl_{11}LnO_{19}$ は、それ自体の耐熱性がよい。マグネトブラムバイト

は層状アルミネート構造であり、その結晶構造はアルミナのスピネルブロックの層間にイオン半径の大きい希土類元素が配置されている。そのため層間で切れ易く、 α -アルミナへの相転移および結晶成長を抑制する。したがって、これら複合酸化物を含む担体に、活性成分を担持した触媒では、担体の熱劣化に伴う活性成分の凝集が起こりにくく、触媒の耐熱性がよい。希土類元素とアルミナの化合物（希土類元素- β -アルミナ）も同様な層状アルミネート構造であるため、担体が前記した $MgAl_{1-x}LnO_{1+y}$ のマグネシウムブラムバイトのみからならなくとも耐熱性触媒として優れている。

上記したアルミニウムと希土類元素とマグネシウムの複合酸化物を主成分とする担体の組成は、 $Mg_xAl_yLn_zO_m$ （ただし、 $x=0.1\sim1.0$ 、 $y=5\sim40$ 、 $z=0.1\sim4$ 、 m は任意、 Ln は La 、 Pr および Nd の少なくとも1つを示す）。

アルミニウムと希土類元素とマグネシウムの複合酸化物を形成するための焼成温度は、 $800^{\circ}C$

以上が好ましく、より好ましくは $900\sim1500^{\circ}C$ である。焼成温度が $800^{\circ}C$ 未満では、複合酸化物であるマグネシウムブラムバイトが生成しないことがあり、また $1500^{\circ}C$ を超えると焼結が進行するため好ましくない。

上記複合酸化物を含む粉体は、種々の形状、例えば球状、円柱状、リング状、ハニカム状などに成形して使用することができる。また、種々の形状に成形された無機質耐熱性担体、例えばムライト、コージライト、 α -アルミナ、チタン酸アルミ、ジルコニア、ジルコン、シリコンカーバイド、窒化珪素等上記複合酸化物を含む粉体のスラリーをコーティングして使用することもできる。

上記のアルミニウムと希土類元素とマグネシウムの複合酸化物を製造する方法としては、通常の沈殿法、沈着法、混練法、含浸法などを適用することができ、特に限定されない。一例としては、アルミニウム塩と希土類塩の混合水溶液にアルカリを添加して緊密な水酸化物の共沈物を生成させ、それにマグネシウム塩溶液を混練し加熱焼成する

方法、アルミニウムと希土類塩の混合水溶液にアルカリを添加して緊密な混合物を生成させ、これを加熱焼成した後、マグネシウム塩溶液を含浸し焼成する方法、活性アルミナに希土類塩、マグネシウム塩の溶液を含浸しこれを加熱焼成する方法、アルミニウムアルコキシド、希土類アルコキシド、マグネシウムアルコキシドの混合溶液を加水分解して緊密なゾルを生成させ、それを加熱焼成する方法などが挙げられる。これらの製造方法のうち、共沈法やアルコキシド法のように、アルミニウムと希土類とマグネシウムが水酸化物の状態で緊密に混合物をつくる方法が、複合酸化物が得られ易く好ましい。

アルミニウム原料としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物などの可溶性塩、アルコキシドなどの有機塩、水酸化物、酸化物などが使用できる。希土類原料としては、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩などの可溶性塩、アルコキシドなどの有機塩、水酸化物、酸化物などが使用できる。また、ランタン、プラセオジウム、ネオジウムを含有している混合

希土類元素も使用できる。マグネシウム原料としては、硝酸塩、塩化物、酢酸塩などの可溶性塩、アルコキシドなどの有機塩、水酸化物、炭酸塩、酸化物などが使用できる。

触媒活性成分としては、周期律表第Ⅷ族元素、マンガン、クロム、銅、希土類元素、亜鉛、スズ、ストロンチウム、カルシウム、バリウムのうち少なくとも1つが用いられる。これらは最終的に金属または酸化物の形で担持される。触媒成分の担持方法としては、含浸法または混練法など、通常行なわれている方法が適用できる。

本発明の触媒は、炭化水素類、水素、一酸化炭素等の燃焼反応、悪臭除去、脱臭反応、高温水蒸気改質、自動車排気ガス浄化などに使用可能である。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例1

硝酸アルミニウム 37.1.4 g と硝酸ランタン 39.0 g を蒸留水 2 里に溶解した ($Al/La = 1/1$)。この溶液を攪拌しながら 3 N アンモニア水を滴下し、 $pH = 8$ まで中和した。得られたアルミニウムとランタンの共沈物をデカンテーションで水洗した後、濾過した。このゾルに硝酸マグネシウム 23.1 g を蒸留水 50 cc に溶解した溶液を混練した。これを $120^{\circ}C$ で乾燥、 $700^{\circ}C$ で焼成後、粉碎して酸化物粉末とした。この酸化物粉末の組成は $Mg : Al : La = 1 : 11 : 1$ (モル比) である。この粉末にパラジウム (Pd) 20 g / 2 の硝酸パラジウム溶液を含浸した後、 $700^{\circ}C$ で焼成した。 Pd の担持量は 1.5 重量% である。この粉末をプレス成形した後 $1200^{\circ}C$ で 2 時間焼成し、 $10 \sim 20$ メッシュに分級して触媒とした。この触媒の X 線回折図を第 1 図に示したが、マグネシウムナイト構造の $MgAl_2O_4$ が生成していることがわかった。この触媒の比表面積を N_2 ガス吸着による BET 法で測定したところ 20.8 ml/g であった。

第 1 表

| 試験時間 (h) 触媒 | 1 | 15 | 30 |
|-------------------|-------|-------|-------|
| 実施例 1 | >99.9 | >99.9 | >99.9 |
| 比較例 1 | 94.2 | 80.3 | 68.4 |

実施例 2

アルミニウム-sec-ブトキシド 46.8 g と、ランタンイソプロポキシド 3.16 g と、マグネシウムエトキシド 1.15 g をベンゼン 200 ml に溶解したアルコキシド混合溶液を攪拌し、それにイオン交換水 11.2 ml をエタノール 85 ml に溶かした溶液を滴下した。アルコキシド混合溶液中の元素比は、 $Mg : Al : La = 1 : 19 : 1$ である。生成したゾルを密封して 5 時間放置した後、ゾルの溶媒を吸引することにより揮発させてから、 $120^{\circ}C$ で乾燥させた。さらに $700^{\circ}C$ で 2 時間焼成後、 Pd 15 g / 2 の硝酸パラジウム溶液を含浸し、 $700^{\circ}C$ で焼成し活性成分として Pd を担持した。 Pd の担持量は 1.5 重量% で

比較例 1

実施例 1 において、硝酸アルミニウムのみを原料として用い、アルミニウムをみの沈殿を生成させ、デカンテーションで水洗後、濾過した。硝酸マグネシウムを上記ゾルに混練する作業以外は実施例 1 と全く同様にして、アルミナに Pd を担持した触媒を作製した。

実施例 1 および比較例 1 触媒について、メタン焼成反応について性能評価を行なった。メタン 3%、残部空気の組成のガスで、空間速度 (SV) $25,000 \text{ h}^{-1}$ で 30 時間連続燃焼試験を行なった。反応ガスを $550^{\circ}C$ に予熱して触媒層に導入した。メタン反応率 90% 以上に達すると、触媒層の温度が $1200^{\circ}C$ に達するので触媒の耐久性を評価できる。評価結果を第 1 表に示した。

第 1 表から本実施例による触媒は、高温下における触媒燃焼反応用として好適であることがよくわかった。

ある。この粉末をプレス成形した後 $1200^{\circ}C$ および $1400^{\circ}C$ で 2 時間焼成し、完成触媒とした。この触媒の比表面積を測定したところ、 $1200^{\circ}C$ 焼成品は 33.6 ml/g 、 $1400^{\circ}C$ 焼成品は 11.9 ml/g であった。 $10 \sim 20$ メッシュに分級したこれらの触媒を用いてメタン燃焼を行なった。反応ガス組成はメタン 3%、残空気、 $SV : 40,000 \text{ h}^{-1}$ 、反応ガス導入温度 $550^{\circ}C$ の条件で測定した。このときのメタン反応率は、 $1200^{\circ}C$ 2 時間焼成品では 99.9% 以上、 $1400^{\circ}C$ 2 時間焼成品では 98.7% であった。これより $1400^{\circ}C$ の高温処理しても、触媒活性の低下が少ないことがわかった。

比較例 2

硝酸アルミニウム 470 g と硝酸ランタン 28.5 g を蒸留水 5 2 に溶解した。この溶液を攪拌しながら 3 N アンモニア水を滴下し、 $pH 8$ まで中和した。得られた共沈物を蒸留水でデカンテーションにより充分洗浄した後濾過し、 $180^{\circ}C$ で乾燥した。次いで $700^{\circ}C$ で焼成し、ボールミルで

粉碎して酸化物粉末を得た。この酸化物の組成は $Al : La = 19 : 1$ である。この酸化物に $Pd(NO_3)_2$ 溶液を含浸し、 $700^\circ C$ で焼成し Pd を 2.5 重量%担持した。この粉末をプレス成形した後、 $1200^\circ C$ で 2 時間および 200 時間焼成し、 $10 \sim 20$ メッシュに分級して完成触媒とした。

実施例 3

比較例 2 において、硝酸パラジウム溶液を含浸する前の酸化物粉末 $250 g$ に、硝酸マグネシウム $73.3 g$ を蒸留水に溶かした溶液を含浸後、 $700^\circ C$ で焼成した。この酸化物の組成はモル比で $Mg : Al : La = 1.3 : 19 : 1$ である。この粉末に比較例 2 と同様の方法で Pd を担持し、同様な方法で触媒化した。この触媒の $1200^\circ C$ 200 時間焼成後の X 線回折図を第 2 図に示すが、 $MgAl_2$ 、 LnO_3 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $MgAl_2O_4$ の生成が認められた。

実施例 3 および比較例 2 について、メタン $1000 ppm$ 、残空気のガスの燃焼試験を行なった。

この浸漬液に市販のコージエライト基材からなるハニカム構造体（直径 $90 mm$ 、長さ $75 mm$ ）を浸漬した後浸漬液から取出し、圧縮空気を吹きつけて過剰に付着した液を除き、 $120^\circ C$ で乾燥後 $500^\circ C$ で 1 時間熱処理した。この操作を繰返し、最終的に $1000^\circ C$ で 2 時間焼成した。このようにして得られたハニカム構造体は、 17.8 重量%の複合酸化物の層を有していた。これを塩化白金酸と塩化ロジウムの混合溶液に浸漬し、 $120^\circ C$ で乾燥後 $600^\circ C$ で水素気流中で還元した。触媒は 1.5 重量%の白金と 0.5 重量%のロジウムを有した。

この触媒を自動車の排ガス酸化用として用いた。普通自動車エンジン（ $1800 cc$ クラス）に触媒コンバータとして使用し、 1 万 km 走行試験を行なった結果、 10 モードで CO $1.0 g/km$ 、 HC $0.19 g/km$ であった。この結果から、本発明の耐熱性触媒では内燃機関の排気ガス処理にも使用でき、高温反応に安定した性能を維持することがわかった。

$SV30$ 、 $000 h^{-1}$ 、反応温度 $450^\circ C$ におけるメタン反応率を第 2 表に示す。実施例 3 の触媒は、 $1200^\circ C$ で 200 時間焼成した後においてほとんど触媒活性が低下していないことがわかった。

第 2 表

| 焼成温度 時間 触媒 | $1200^\circ C$ 2 h | $1200^\circ C$ 200 h |
|------------------|-----------------------|-------------------------|
| 実施例 3 | 76 | 68 |
| 比較例 2 | 73 | 20 |

実施例 4

硝酸ランタンの代わりに混合希土の硝酸塩（ $La : 70\%$ 、 $Nd : 24\%$ 、 $Pr : 4\%$ 、 $Sm : 1\%$ ）を用いる以外は実施例 1 と全く同様にして酸化物粉末を得た。この酸化物の組成は $Mg : Al : Ln = 1.3 : 14.6 : 1.2$ （ $Ln = La + Pr + Nd$ ）である。この粉末 $1 kg$ に蒸留水 $2.5 l$ を加え、振動ミルで粉体の平均粒径が約 $1 \mu m$ になるまで粉碎し、スラリー状の浸漬液を調製する。

実施例 5

硝酸ランタン $106.9 g$ と硝酸マグネシウム $95.0 g$ を蒸留水に溶かし $300 cc$ とした。この溶液 $60 cc$ をとり、市販の γ -アルミナ $200 g$ （ $2 \sim 4 \mu m$ 球状）に含浸し、乾燥後 $700^\circ C$ で焼成した。この操作を 5 回繰返し $300 cc$ 全部を含浸した。この酸化物の組成は $Mg : Al : La = 1.5 : 15 : 1$ である。次に、この担体に塩化白金酸溶液を含浸し、 $1200^\circ C$ で 2 時間、 200 時間焼成した。この触媒の Pt 担持量は 1 重量%である。この触媒を用い、 CO 酸化反応における CO 反応率を測定した。反応ガス組成は CO $800 ppm$ 、残空気、 $SV45$ 、 $000 h^{-1}$ 、入口ガス温度 $200^\circ C$ である。 CO 反応率は $1200^\circ C$ 2 時間焼成品で 95% 、 $1200^\circ C$ 200 時間焼成品でも 95% であった。これより本実施例触媒は熱劣下の非常に少ない触媒といえる。（発明の効果）

本発明の耐熱性触媒および担体は、アルミニウムと希土類元素とマグネシウムの複合酸化物のマ

グネトプラムバイト構造の $MgAl_{11}LnO_{19}$ を含むため、高温で使用しても触媒の結晶成長による触媒活性の低下が少なく、 $1500^{\circ}C$ 以下の広範囲の温度で優れた活性を有する。

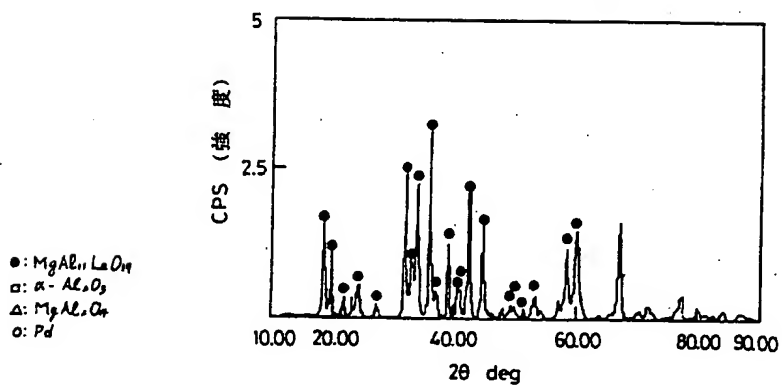
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、本発明により製造された触媒のX線回折図である。

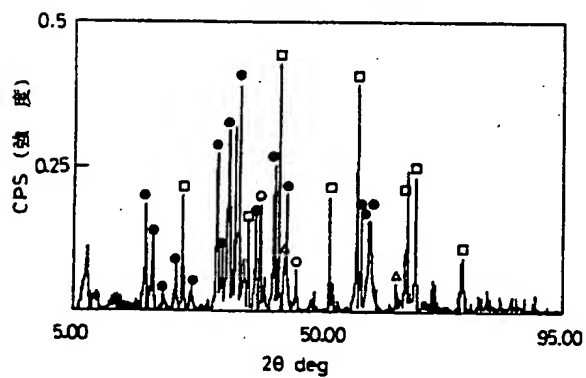
出願人 バブコック日立株式会社

代理人 弁理士 川 北 武 長

第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.³

B 01 J 32/00

識別記号

庁内整理番号

| | | | | |
|------|----|----|-----------------|--------------|
| ⑦発明者 | 山下 | 寿生 | 茨城県日立市久慈町4026番地 | 株式会社日立製作所日立研 |
| | | | 究所内 | |
| ⑦発明者 | 本地 | 章夫 | 茨城県日立市久慈町4026番地 | 株式会社日立製作所日立研 |
| | | | 究所内 | |